

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-212409

(43)Date of publication of application : 18.09.1991

(51)Int.Cl. C08F 14/06
C08F 2/20
C08F 2/44

(21)Application number : 02-009056 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 18.01.1990 (72)Inventor : NOKUKI GENJI
HOSHIDA SHIGEHIRO
KUWABARA KOZO

(54) PREPARATION OF VINYL CHLORIDE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the subject polymer having excellent bulk density and productivity and useful as a molding material, etc., by starting the polymerization of vinyl chloride monomer, etc., in an aqueous medium in a polymerization reactor equipped with a reflux condenser and subsequently adding specific PVA and defoaming agent to the polymerization system at a prescribed time.

CONSTITUTION: The polymerization of vinyl chloride monomer or a mixture containing the vinyl chloride as a main component is started in an aqueous medium charged in a polymerization reactor equipped with a reflux condenser, and before all amount of polymerization heat removed with the reflux condenser exceeds 10% of all generated polymerization heat, 0.002-0.007 pt.wt. of a saponified PVA having a saponification degree of 20-50mol% and an average polymerization degree of 200-400 and 0.001-0.01 pt.wt. of a defoaming agent (e.g. polysiloxane) each based on 100 pts.wt. of the prepared polymer are added to the polymerization system to provide the objective polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平3-212409

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)9月18日

C 08 F 14/06
2/20
2/44MBF
MCR7107-4J
8215-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 塩化ビニル系重合体の製造方法

⑯ 特 願 平2-9056

⑰ 出 願 平2(1990)1月18日

⑱ 発 明 者 野 茎 源 治 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式会社鹿島工場内

⑱ 発 明 者 星 田 繁 宏 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式会社鹿島工場内

⑱ 発 明 者 桑 原 宏 造 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

⑲ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 山本 充一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 塩化ビニル単量体、または塩化ビニルを主体とするビニル系単量体の混合物を、還流コンデンサー付き重合缶内に仕込んで水性媒体中で重合を始めた後、その100重量部当り、

イ) けん化度20～50モル%、平均重合度200～400の部分けん化ポリビニルアルコール0.002～0.007重量部と、

ロ) 消泡剤0.001～0.01重量部とを、

それまでの重合による還流コンデンサーでの全除熱量が全重合発熱量の10%を超えない内に、重合系に添加することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法、

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、各種成形材料として有用な、高品質

の塩化ビニル系重合体の製造方法、とくには重合過程における泡の発生を防止して得られる重合体の粒子形状を改善した塩化ビニル系重合体の製造方法に関するものである。

(従来技術)

近年、塩化ビニル系重合体の製造では、効率を高めるため重合缶の大型化と重合時間の短縮が進められている。その方法の一つとして反応熱の除去を迅速に進めるために、重合缶に還流コンデンサーを併設し、これに塩化ビニル単量体等を還流しながら重合を進めることがある。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、この方法では還流コンデンサーによる除熱の際に重合系に発泡現象が起こって重合生成粒子が嵩比重の低い泡状のものとなり、この中には、JIS Z-8801に準じて48メッシュ(297 μ)の篩を用いて粒度を測定した場合に篩上に残るほどの、大きな粒径のものが混入したり、この泡状粒子のために重合缶の上部内面に重合体スケールが付着するなどの問題があった。

そのため、消泡羽根等を用いて機械的に破泡する方法も提案されているが、この方法では破泡した残りが消泡羽根や重合缶の内面に付着して重合体スケールとなることがあり、対策として必ずしも有効とはいえないものであった。

(課題を解決するための手段)

そこで、本発明者らはこの問題を解決すべく鋭意研究の結果、塩化ビニル単量体、または塩化ビニルを主体とするビニル系単量体の混合物（以下、塩化ビニル単量体等とする）を、還流コンデンサー付き重合缶内に仕込んで水性媒体中で重合を始めた後、その100重量部当り、

イ) けん化度20～50モル%、平均重合度200～400の部分けん化ポリビニルアルコール 0.002～0.007重量部と、

ロ) 消泡剤0.001～0.01重量部とを、

それまでの重合による還流コンデンサーでの全除熱量が全重合発熱量の10%を超えない内に、重合系に添加すると、発泡現象が抑えられて泡状の重合体粒子が生成したり、重合缶に重合体スケール

い。

ロ) 成分としての消泡剤には、ポリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等のシリコンオイル類、炭素原子数が10～30の脂肪族または芳香族のアルコール類のように、一般によく知られているものがよく、これらを単独または2種以上の組合せて使用することができる。これらの内では重合への影響の小さいシリコンオイル系のものがよく、その中でもシリコンオイル100重量部に対して微粒子の疎水性シリカを0.05～0.4重量部の割合で添加してエマルジョン化させたものが好ましい。

この消泡剤は塩化ビニル単量体等100重量部当り、0.001～0.01重量部の割合で添加されるのであるが、この添加量が0.001重量部未満では消泡効果がなく、泡状重合体が多量にできて好ましくなく、また添加量が0.01重量部を超えると、それ以上の消泡効果が期待されないので経済的でなく、また得られる重合体粒子の形成に影響を与えるので好ましくない。

の付着することなくなり、得られたポリ塩化ビニル粒子が高品質のものとなることを見出し、本発明に到達した。

これを説明すると、本発明の塩化ビニル系重合体の製造方法において、塩化ビニル単量体等を還流コンデンサー付き重合缶内に仕込んで水性媒体中で重合を始めた後、重合系に添加される、イ) 成分としての、けん化度20～50モル%、平均重合度200～400の部分けん化ポリビニルアルコールは、塩化ビニル単量体等100重量部当り、0.002～0.007重量部の割合で用いられるのであるが、この添加量が0.002重量部未満では消泡効果が低下し、泡状重合体が多量にできるため、嵩比重が小さくなる。また、添加量が0.007重量部を超えるときも重合粒子の形成に影響を与えて嵩比重が小さくなるので好ましくない。

さらに、この部分けん化ポリビニルアルコールのけん化度と平均重合度とがそれぞれ上記範囲外のときも、消泡効果が低下し、泡状重合体が多量にできるため、嵩比重が小さくなって好ましくな

この重合系へのイ)、ロ)両成分の添加は、前述したように、塩化ビニル単量体等を還流コンデンサー付き重合缶内に仕込んで水性媒体中で重合を始めた後、それまでの重合による還流コンデンサーでの全除熱量が全重合発熱量の10%を超えない内に行われるが、とくには0%、すなわち還流コンデンサーでの除熱が開始される前に行うのが好ましい。これは還流コンデンサーでの全除熱量が10%を超えるような時点になると、発泡現象が強く、その後に消泡剤を添加してもあまり効果が期待されないためである。

なお、還流コンデンサーの運転開始は、重合初期段階における粒子形成への影響を考慮してできるだけ重合が進行した時点で行うのが望ましいが、通常は重合率が5～20%に達した時期に行われる。

また、上記において全重合発熱量および還流コンデンサーでの全除熱量は、それぞれ下式によって得られた値を意味する。

全重合発熱量＝仕込んだ全塩化ビニル単量体量

(実測値)

×塩化ビニル単量体の単位重量当りの発熱量

(文献値)

還流コンデンサーでの全除熱量＝コンデンサー冷却水量

(実測値)

×コンデンサー冷却水の出入温度差

(実測値)

本発明の方法は塩化ビニル単量体等を水性媒体中で重合する場合、例えば懸濁重合法、乳化重合法等に適用されるが、とくに懸濁重合法によるときに大きな効果がもたらされる。

この重合は、塩化ビニル単量体単独に限られず、塩化ビニルを主体とするこれと共重合可能なビニル系単量体(モノマー)との混合物(塩化ビニルが50重量%以上)であってもよく、このモノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステルもしくはメタアクリル酸エステル；エチレン、プロピレンな

ビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物が例示され、これらは単独または2種以上の組み合わせで使用することができる。

また水溶性触媒としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、キュメンハイドロパーオキシド等が例示され、これらは前記油溶性触媒と組合せて使用される。

単量体の水媒体への分散助剤は従来一般に知られているものでよく、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエステル；けん化度50～99モル%、平均重合度700～3000の水溶性部分けん化ポリビニルアルコール；アクリル酸重合体；ゼラチンなどの水溶性ポリマー；ソルビタンモノラウレート、トリオレート、ソルビタンモノステアレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキシドプロピレンオキシドブロックコポリマーなどの油溶性乳化剤；ポリ

どのオレフィン；ラウリルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル；無水マレイン酸；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン；その他塩化ビニルと共重合可能な単量体などが挙げられる。

重合開始剤は従来塩化ビニル系の重合に使用されている油溶性触媒あるいは水溶性触媒でよく、油溶性触媒としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネートなどのパーカーボネート化合物；*tert*-ブチルパーオキシネオデカネート、*tert*-ブチルパーオキシピバレート、*tert*-ヘキシルパーオキシピバレート、 α -クミルパーオキシネオデカネートなどのパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、2,4,4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの過酸化物；アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾ

オキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリル硫酸ナトリウムなどの水溶性乳化剤；炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどがあり、これらは単独または2種以上の組み合わせで使用される。

この重合に際しての他の条件、重合器への水性媒体、塩化ビニル単量体、場合によっては他のモノマー、懸濁剤などの仕込み方法は従来と同様にして行えばよく、これらの仕込み割合、重合温度などの重合条件もまた同様でよい。

さらに必要に応じて、塩化ビニル系の重合に適宜使用される重合調整剤、連鎖移動剤、pH調整剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、架橋剤、安定剤、充てん剤、酸化防止剤、緩衝剤、スケール防止剤などを添加することも任意である。

以上のように本発明は塩化ビニル系重合体の製造時に生成する泡の消泡方法を確立したもので、その工業的価値は非常に大きいものである。

(実施例)

以下、本発明の具体的な態様を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1.

内容積2000ℓの攪拌槽およびジャケット付きのステンレス製重合器に、脱イオン水を900kg、けん化度80モル%、平均重合度2000の部分けん化ポリビニルアルコールを420g、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートを260g、それぞれ仕込み、器内を脱気後、塩化ビニル単量体600kgを仕込み、攪拌しながらジャケットに熱水を通して57℃まで昇温し、重合を開始した。

57℃になった時点で、表-1に示した種類と量の添加剤を加え、さらに1時間30分後(重合率10%のとき)より2時間還流コンデンサーによる除熱を行いながら重合を続けた。

重合器の内圧が6.0kg/cm²Gに低下したところで未反応単量体を回収し、重合体スラリーを器外に取り出し、脱水乾燥して塩化ビニル系重合体を得た。

表 - 1

	本発明	対 照 例				
実験No.	1	2	3	4	5	6
(条 件)						
Aの添加量(g)	100	0	100	0	20	200
" (ppm)	50	0	50	0	1	100
Bの " (g)	60	0	0	60	60	60
" (ppm)	50	0	0	50	50	50
(結 果)						
スケール観察	○	×	△	○	○	○
嵩比重(g/cc)	0.493	0.475	0.480	0.487	0.488	0.485
泡状重合体量*	0.03	0.30	0.15	0.11	0.10	0.00

(*:48メッシュ篩上%)

実施例 2.

前例の実験No.5において、添加剤A、Bの添加時期を表-2に示すようにを変えて加えたほかは、同様にして重合を行い、得られた重合体について同様の測定を行い、その結果を表-2に併記した。

スラリーを器外に取り出した後の重合器内におけるスケールの付着状態を観察し、次の判断基準で評価した。

スケールの付着なし ……○
 " " 少々あり ……△
 " " 多量にあり ……×

また、得られた塩化ビニル系重合体の嵩比重をJIS K-6721にしたがって測定すると共に、その重合体10kg中の泡状重合物の量を把握するため、JIS Z-8801に準じた48メッシュの篩を用いて、その篩上残量を測定し、これらの結果を表-1に併記した。

なお、表中の添加剤の種類は下記の通りである。

A:けん化度40モル%、平均重合度300の部分けん化ポリビニルアルコール30重量%とメタノール35重量%とを含有する水溶液。

B:ジメチルポリシロキサン50重量%、シリカ0.1重量%を含有する水性エマルジョン。

表 - 2

	本 発 明	対 照 例
実験No.	7	8
(条 件)		
還流コンデンサーの全除熱量(%)	7	15
(結 果)		
スケール観察	○	×
嵩比重(g/cc)	0.491	0.478
泡状重合体量*	0.05	0.25

(*:48メッシュ篩上%)

(発明の効果)

本発明によれば、重合器内のスケールの付着がなく、高い嵩比重の均一な品質のポリ塩化ビニル製品を高い生産性で得ることが可能となり、工業的效果が極めて大である。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 井理士 山本 亮一

" " 荒井 鑑司